第 29 卷　第 1 期　材 料 研 究 学 报　Vol. 29 No. 1
2015 年 1 月　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　January 2015

在不同pH值模拟酸雨溶液中纯铜的腐蚀行为*

钟万里[1]　聂 铭[1]　梁永纯[1]　马元泰[2]　李 瑛[2]

1. 广东电网有限责任公司电力科学研究院 广州 51000
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 使用电化学阻抗(EIS)、X射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)等手段, 研究了纯铜在不同pH值模拟酸雨溶液中的腐蚀行为。结果表明, 在不同pH值的模拟酸雨溶液中纯铜的阻抗谱特征有很大差异, 说明纯铜有不同的腐蚀机制。XPS分析结果表明, 在模拟酸雨溶液的pH值为3时纯铜表面主要生成Cu_2O, pH值为5时表面主要生成CuO, pH值为6时表面生成Cu_2O和CuO的混合物。O_2和H^+共同影响纯铜的腐蚀历程, 在低pH值环境中腐蚀的控制步骤是溶解氧通过双电层的扩散, H^+的存在起促进作用。随着pH值的升高H^+的促进作用逐渐减弱, 纯铜的腐蚀主要受氧的去极化过程控制。

关键词 金属材料, 材料失效与保护, 纯铜, 酸雨, 腐蚀, 扩散

分类号 TB304　　文章编号 1005-3093(2015)01-0060-07

Corrosion Behavior of Pure Copper in Simulated Acid Rain of Different pH

ZHONG Wanli[1]　NIE Ming[1]　LIANG Yongchun[1]　MA Yuantai[2**]　LI Ying[2]

1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 51000, China

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

*Supported by Guangdong Power Grid Corporation No.K-GD2013-0498002-001.

Manuscript received May 6, 2014; in revised form June 30, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23925323, E-mail: ytma@imr.ac.cn

ABSTRACT The corrosion behavior of pure copper in simulated acid rain of different pH was investigated by using electrochemistry impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) as well as SEM. The results show that the impedances of pure copper in simulated acid rain of different pH present various characteristic, indicating the different corrosion mechanisms. The results of XPS show that cuprous oxide only form on the surface of pure copper in pH=3 solution and cupric oxide only exist in pH=5 solution as well as the mixture of both oxides appear in pH=6 solution. The diffusion of O_2 and H^+ through solution may influence the corrosion process of pure copper. In low pH solution, the diffusion of dissolved oxygen through double electric layer is the rate-controlling step due to the promotion of the hydrogen ion. With increase of pH value, the oxygen of depolarization effect mainly control the corrosion process of pure copper without the effect of hydrogen ion.

KEY WORDS metalic materials, materials failure and protection, pure copper, acid rain, corrosion, diffusion

纯铜具有优异的导电和导热性能, 在电力领域得到了广泛应用。在各种铜制设备服役过程中, 铜的腐蚀是制约设备安全运行的首要问题。近年来, 日益严重的大气污染产生频繁的酸雨, 铜在酸雨环境中的腐蚀越来越受到重视。广州市的年降雨量大约为1700 mm, 大量酸性气体排放造成的酸雨一直是影响其电力系统金属材料腐蚀的首要问题。实际调研发现, 由于酸雨的作用各种铜质部件表面形成了腐蚀产物, 导致了铜的导电和导热能力的损失, 影响电力系统的安全运行。因此, 深入研究纯铜在酸雨环境中的腐蚀机理, 弄清影响纯铜腐蚀过程的关键因素, 对保证铜质部件的安全运行有重要的意义。

已有的研究结果表明, 铜的腐蚀机理和腐蚀产物随着酸性溶液pH值的变化而不同。在低pH值的硫酸溶液中铜的电化学溶解通过两电子自催化过程

* 广东电网公司项目K-GD2013-0498002-001资助。
2014年5月6日收到初稿; 2014年6月30日收到修改稿。
本文联系人: 钟万里, 教授级高工

形成 Cu^{2+}, 随着pH值的增大铜在阳极更易形成 Cu^{+}[1]; 在中性水溶液中铜的阳极溶解受到 Cu^{2+}在膜中的扩散控制[2]。由于纯铜的标准电极电位高于析氢电位, 铜在酸性溶液中腐蚀的阴极反应主要是氧的去极化过程[3]。但是在酸性溶液中高浓度的 H^{+}对铜的腐蚀有何影响, 是否与 O_2的扩散存在竞争关系, 相关工作的研究还不够深入。因此, 本文研究在不同pH值溶液中纯铜的腐蚀历程, 探讨 O_2和 H^{+}对纯铜腐蚀机理的协同作用。

1 实验方法

1.1 试样的制备和浸泡试验

将T2纯铜(纯度大于99.95%)切割成尺寸为15 mm×15 mm×2 mm的试片, 用SiC砂纸依次打磨后再用粒度为1 μm的抛光膏抛光, 然后用去离子水、酒精依此冲洗, 吹分机吹干备用。为了模拟广州市的硫酸型酸雨, 将 SO_4^{2-}的浓度增大10倍, 具体组成如下[4]: 42.6 mg/l SO_4^{2-}, 5.2 mg/l Cl^-, 4.25 mg/l NO_3^-, 0.24 mg/l Na^+, 0.18 mg/l Mg^{2+}, 0.32 mg/l Ca^{2+}, 1.23 mg/l NH_4^+, 用硫酸调节pH, 分别配制pH为3、5和6的三种模拟酸雨溶液, 所用试剂均为分析纯。

将准备好的纯铜样品放入具有不同pH值的模拟酸雨溶液中浸泡, 用水浴锅控制浸泡温度为25℃, 浸泡时间为1、5、25、50和75 h。在每个浸泡周期内测试纯铜样品的电化学阻抗谱, 并用扫描电子显微镜(SEM)和X-射线光电子能谱(XPS)分析样品的表面。

1.2 电化学阻抗谱(EIS)的测试

使用美国普林斯顿公司的PAR 2273电话学工作站进行EIS测量(在开路电位下)。使用传统三电极体系, 铂片做辅助电极; 饱和甘汞电极(SCE)做参比电极。将试样与铜导线连接, 外部用石蜡和松香密封, 做成工作电极, 工作面积为1.5 cm²。扫描频率从100 kHz到10 mHz, 正弦波扰动信号为5 mV。由于测量开始时工作电极的自腐蚀电位不稳定, 电化学测试均要等到自腐蚀电位在300 s内变化不超过5 mV时才能开始。

1.3 腐蚀产物的表征

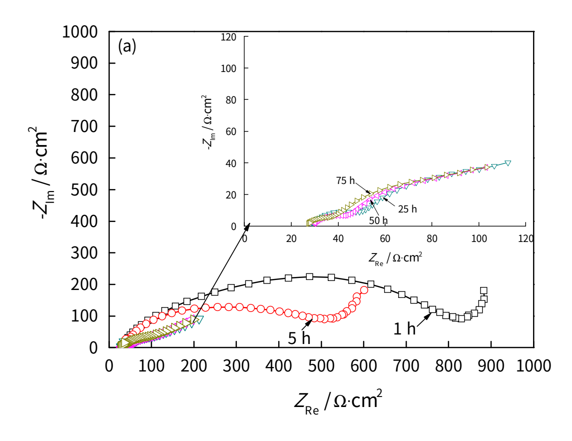
用扫描电子显微镜观察不同浸泡周期纯铜表面的微观形貌, 用ESCALAB250型XPS多功能表面分析系统分析铜表面的腐蚀产物。高分辨窄谱测量的分析步长为0.05 eV, 全谱测量光电子的飞离角为51°, 用氩离子枪超高真空原位溅射进行分析, 氩离子束能量为2 keV, 束流约为2 mA, 分析面积为直径0.5 mm的圆斑。

2 结果和讨论

2.1 电化学阻抗谱的演变规律

图1-3给出了不同pH值模拟酸雨溶液中浸泡不同时间的纯铜的阻抗谱。可以看到, 在不同pH值酸性溶液中纯铜的阻抗谱有明显差异。在pH=3的酸性溶液中, 在浸泡初期的Nyquist图上高频出现一个容抗弧, 低频出现扩散阻抗。随着浸泡时间延长到25 h在中频出现了另外一个容抗弧, 此时低频仍然存在扩散阻抗; 从Bode图更能清晰的观察到这种变化趋势。在浸泡初期只出现一个峰, 表明此时只有一个时间常数, 对应Nyquist图上的一个容抗弧; 浸泡25 h后Bode图上出现两个峰, 表明此时有两个时间常数, 对应Nyquist图上的两个容抗弧。阻抗谱的这种变化特征说明, 在整个浸泡周期内纯铜表面经历了不同的腐蚀历程。

在pH=5的酸性溶液中, 浸泡1 h和5 h纯铜的Nyquist图与pH=3时的相似, 均在高频出现一个容抗弧, 低频出现扩散阻抗, 但在浸泡25 h后低频的扩散阻抗消失, 取而代之的是另外一个容抗弧; 在两种酸性溶液中纯铜Bode图的对比表明, 虽然在25 h均出现两个峰, 但在低频区出现峰的位置有所不同。这说明, 纯铜在pH=5的酸性溶液的腐蚀历程与pH=3



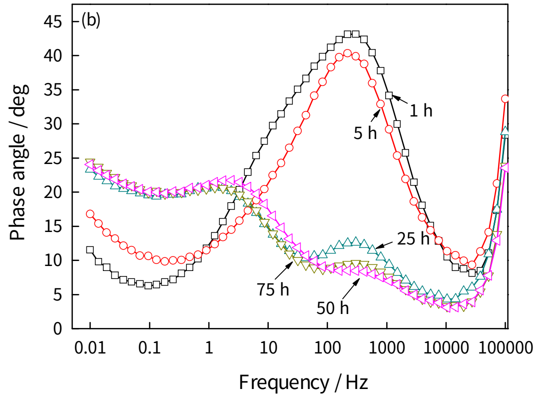
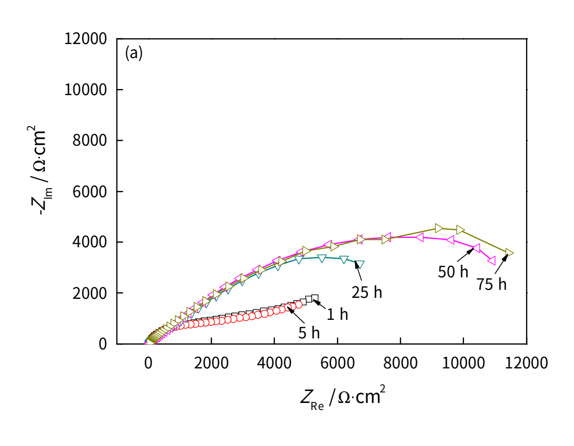


图1 在pH=3的模拟酸雨中纯铜表面的阻抗谱

Fig.1 Impedance spectroscopy of pure copper in simulated acid rain of pH=3 (a) Nyquist plot, (b) Bode plot

有很大的不同。如图3所示, 在pH=6的酸性溶液中整个浸泡周期内纯铜的阻抗谱特点与在pH=5的酸性溶液中浸泡后期相似, Nyquist图均呈现两个容抗弧, 说明两种酸性溶液中纯铜的腐蚀历程相同。

用等效电路解析阻抗谱是深入研究纯铜腐蚀机理的关键。针对纯铜在不同pH值酸性溶液中阻抗谱的差异, 用图4所示的等效电路模型对阻抗谱进行解析。图4a用于解析pH=3和pH=5浸泡1 h和5 h的阻抗谱, 图4b用于解析pH=3浸泡25 h后的阻抗谱, 图4c用于解析pH=5浸泡25 h后及pH=6时的阻抗谱。其中R_s为溶液电阻, R_{ct}为电荷转移电阻, R_f为膜电阻, W为由于扩散引起的阻抗。实际腐蚀过程中, 由于纯铜表面弥散效应的存在, 可用常相位角元件Q来表示电极表面的非理想电容, Q_c为双电层电容, Q_f为膜电容。根据图4的等效电路使用Zsimpwin软件对阻抗谱进行拟合, 结果如表1-3所示。



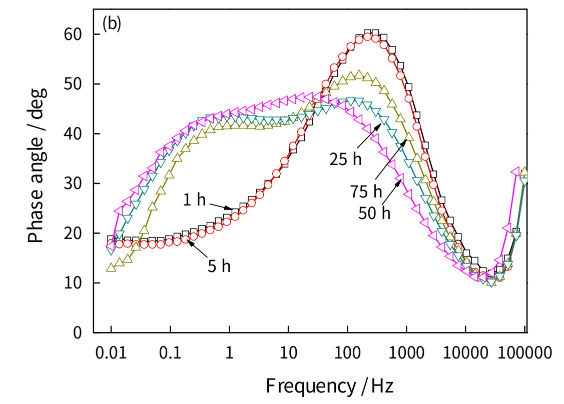
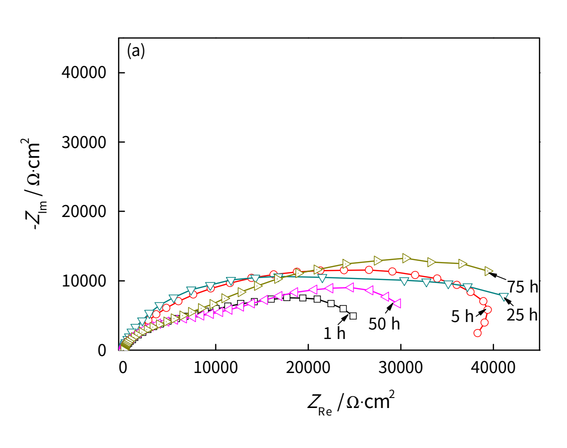


图2 在pH=5的模拟酸雨中纯铜表面的阻抗谱

Fig.2 Impedance spectroscopy of pure copper in simulated acid rain of pH=5 (a) Nyquist plot, (b) Bode plot



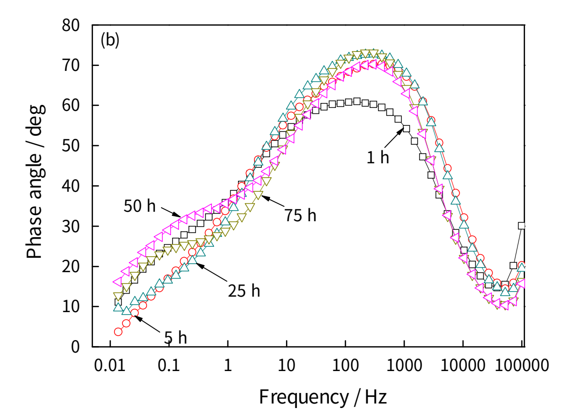


图3 在pH=6的模拟酸雨中纯铜表面的阻抗谱

Fig.3 Impedance spectroscopy of pure copper in simulated acid rain of pH=6: (a) Nyquist plot; (b) Bode plot

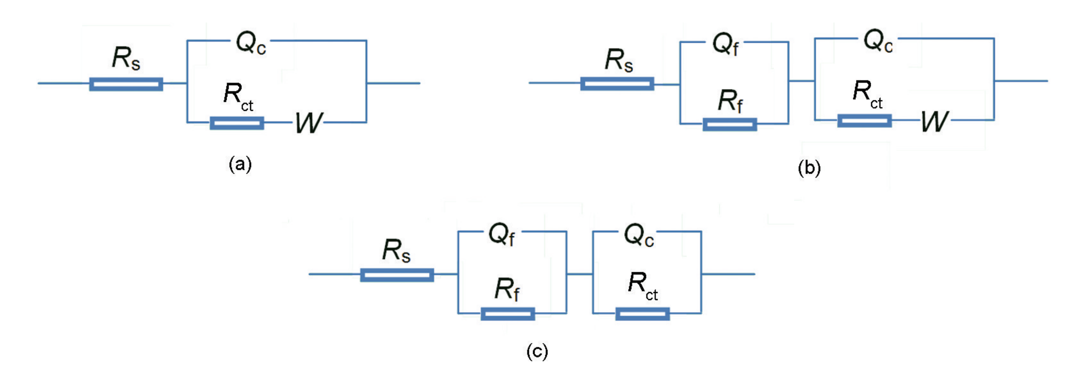


图4 图1-3中电化学阻抗谱的等效电路

Fig.4 Equivalent circuits for EIS in Fig.1-3

在pH=3的酸性溶液中, 随着浸泡时间的延长双电层电容 Q_c 逐渐增大, 说明此时纯铜表面形成了疏松的腐蚀产物; 同时, 电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐减小, 在25 h有一个突然降低的过程, 此时也正是纯铜的Nyquist图出现第二个容抗弧的时间。这表明, 在纯铜表面形成了腐蚀产物膜, 膜电容在4000到6000 μF·cm^{-2} 之间, 说明产物膜疏松多孔。尽管膜电阻的随着浸泡时间延长逐渐增大, 但是其多孔的结构不足以阻挡侵蚀性物质的传输。以上分析说明, 随着浸泡时间的延长纯铜的腐蚀速率逐渐增大, 腐蚀产物的形成促进了纯铜的腐蚀。

在pH=5的酸性溶液中双电层电容的变化趋势与pH=3的相同, 但是数值降低1个数量级, 说明此时在纯铜表面形成了较为致密的腐蚀产物; 电荷转移电阻也呈现出与pH=3时相同的变化趋势, 在25 h有一个降低的过程, 说明产物膜也促进了纯铜的腐蚀。但对比25 h后膜电容和膜电阻的拟合结果, 膜电容比pH=3减小一个数量级, 膜电阻也随着时间的延长逐渐增大。这意味着, 在纯铜表面生成的产物膜越来越致密, 在一定程度上阻碍了侵蚀性物质的传输, 抑制了纯铜的腐蚀。

在pH=6的溶液中纯铜的双电层电容 Q_c 和电荷转移电阻 R_{ct} 呈现出与pH=3时截然相反的趋势, 即随着浸泡时间的延长双电层电容逐渐降低, 且比pH=3时减小2个数量级, 说明在纯铜表面形成了更为致密的产物膜; 电荷转移电阻 R_{ct} 随着浸泡时间的延长也逐渐增大, 说明产物膜的存在抑制了纯铜的腐蚀。膜电容和膜电阻的拟合结果也证实了这一点。

表1 溶液的pH=3时阻抗谱拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS in pH=3 solutions

Time (h)	R_s (Ω•cm^2)	Q_c (10^6 F•cm^{-2})	$n1$	R_{ct} (Ω•cm^2)	W (Ω•cm^2)	Q_f (10^6 F•cm^{-2})	$n2$	R_f (Ω· cm^2)
1	34.1	60	0.67	749	0.01625	-	-	-
5	33.2	79	0.67	451	0.01434	-	-	-
25	28.1	180	0.61	19	0.03049	6700	0.75	71
50	29.8	130	0.61	10	0.02912	4700	0.84	84
75	27.0	220	0.59	7.6	0.02898	4300	0.78	93

表2 溶液的pH=5时阻抗谱拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS in pH=5 solutions

Time (h)	R_s (Ω•cm^2)	Q_c (10^6 F•cm^{-2})	$n1$	R_{ct} (Ω•cm^2)	W (Ω•cm^2)	Q_f (10^6 F•cm^{-2})	$n2$	R_f (Ω· cm^2)
1	33.5	22	0.75	2623	0.0086	-	-	-
5	33.7	23	0.75	2418	0.0011	-	-	-
25	34.3	23	0.71	736	-	130	0.77	14000
50	35.6	44	0.59	762	-	140	0.72	15200
75	36.1	89	0.59	1982	-	110	0.65	15000

表3 溶液的pH=6时阻抗谱的拟合结果

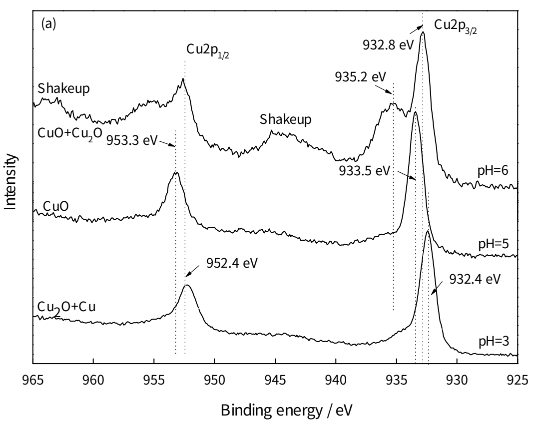
Table 3 Fitting results of EIS for pH=6 solutions

Time (h)	R_s (Ω•cm^2)	Q_c (10^6 F•cm^{-2})	$n1$	R_{ct} (Ω•cm^2)	Q_f (10^6 F•cm^{-2})	$n2$	R_f (Ω· cm^2)
1	32.0	19	0.72	6615	78	0.75	22000
5	32.2	7.2	0.79	8142	24	0.85	33000
25	32.5	6.2	0.86	1600	46	0.90	25000
50	32.1	6.9	0.76	5674	85	0.88	25000
75	32.3	9.1	0.75	7769	59	0.87	38000

2.2 XPS分析

图5给出了纯铜表面腐蚀产物的Cu2p谱图。可以看到,在pH=5的酸性溶液中浸泡25 h后$Cu2p_{3/2}$结合能位于933.5 eV, $Cu2p_{1/2}$结合能位于953.3 eV。可以确定,此时纯铜表面的腐蚀产物仅为CuO;在pH=6的酸性溶液中浸泡25 h的谱图有所不同,可见带有明显的Shakeup峰标志(结合能位于940 eV附近),并且在935.2 eV附近出现一个肩峰,但同时还有别的峰出现,由此可以确定产物中除了含有CuO[5]还可能有其他物质。浸泡75 h的情况类似,pH=6时的峰位置变化不大,唯一区别是Shakeup峰增强,可以断定产物中同样含有CuO;与pH=6时的谱图相比,pH=5时的肩峰和Shakeup峰强度更大,且$Cu2p_{1/2}$结合能位于953.8 eV附近,可以判断产物中仅含有CuO。

对pH=3和pH=6时谱图的进一步分析表明,浸泡25 h和75 h后$Cu2p_{3/2}$结合能位于932.8 eV左右,$Cu2p_{1/2}$结合能位于952.4 eV左右。由于Cu^+和Cu^0的$Cu2p_{3/2}$结合能均在932.6 eV附近,很难根据结合能的位置区别氧化亚铜和纯铜。但是Cu_2O与Cu的



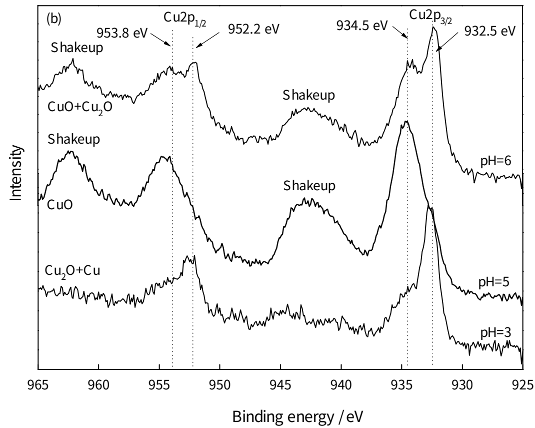


图5 在模拟酸雨溶液中浸泡不同时间纯铜表面腐蚀产物的Cu2p谱图

Fig.5 Cu2p XPS of copper oxide film on surface of pure copper in different time exposed to simulated acid rain (a) 25 h, (b) 75 h

CuLMM俄歇峰动能值峰位有所不同,分别位于916.3和918.3 eV,因此可以根据CuLMM峰来区分Cu^+和Cu^0。图6给出了纯铜表面腐蚀产物的CuLMM谱图。可以看到,pH=3时CuLMM的动能值为916.4 eV,对应的是Cu_2O,动能值为918.4 eV对应的是纯铜。其原因是,Cu_2O疏松多孔导致出现了基体铜的信号。pH=6时CuLMM的动能值为916.8 eV,对应的是Cu_2O,动能值为917.6 eV对应的是CuO[4]。综上分析,纯铜在pH=3的酸性溶液中在表面仅生成了Cu_2O,在pH=5的溶液中仅生成了CuO,而在pH=6的溶液中则生成了混合物Cu_2O和CuO。

2.3 腐蚀产物的微观形貌

图7给出了纯铜在pH=3的模拟酸雨溶液中浸泡不同时间的微观形貌。可以看到,浸泡25 h时在纯铜表面形成不连续的非晶态的腐蚀产物,XPS分析证实此产物为Cu_2O,说明在浸泡初期溶液中高浓度的H^+抑制了Cu_2O晶体的生长。随着浸泡时间的延长在纯铜表面逐渐形成了立方晶粒的Cu_2O,但在75 h的纯铜表面,仅有少量立方晶粒的Cu_2O。这个结果表明,在高浓度的H^+溶液中腐蚀产物发生了溶解。纯铜在pH=5和6的溶液中浸泡不同时间的微观形貌变化如图8和9所示。可以看出,在浸泡初期能明显看到抛光的痕迹,说明纯铜表面很薄的腐蚀产物膜。这意味着,纯铜在低H^+浓度的溶液腐蚀速率有所降低,阻抗谱拟合结果也证实了这一点。在pH=5的酸性溶液中浸泡50 h在纯铜表面出现了絮状产物,随着时间延长逐渐转变为颗粒状的腐蚀产物,说明纯铜在腐蚀过程中形成了中间产物。pH=6时纯铜表面除了形成均匀致密的产物膜外,还可看到微小的颗粒存在,随着时间延长颗粒逐渐增多,说明纯铜表面形成了两种形式的腐蚀产物,与XPS分析结果一致。在不同pH值模拟酸雨溶液中纯铜的

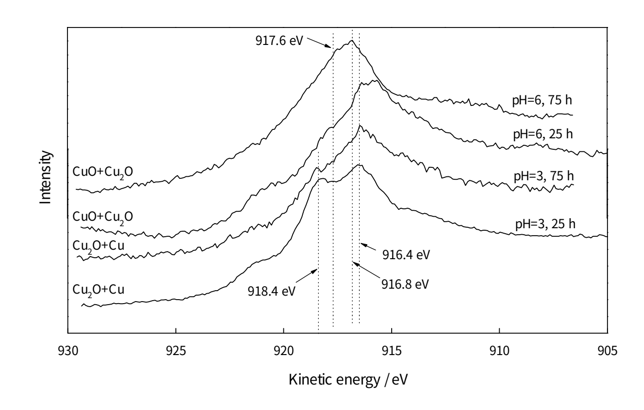


图6 在模拟酸雨溶液中浸泡不同时间纯铜表面腐蚀产物的CuLMM谱图

Fig.6 CuLMM Auger spectra of pure copper in different time exposed to simulated acid rain

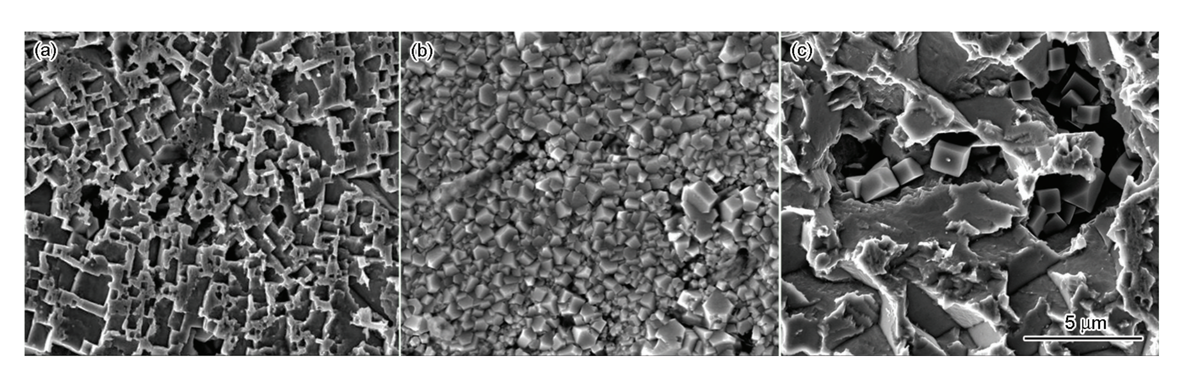


图7 在 pH=3 的模拟酸雨溶液中浸泡不同时间纯铜表面的微观形貌

Fig.7 MicrograpHs for copper surfaces exposed to simulated acid rain of pH=3 during of various period

(a) 25 h, (b) 50 h, (c) 75 h

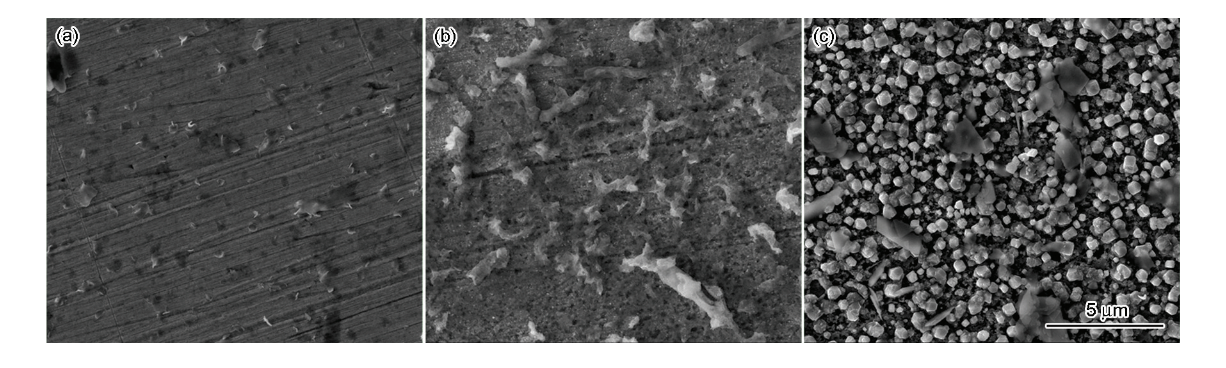


图8 在 pH=5 的模拟酸雨溶液中浸泡不同时间纯铜表面的微观形貌

Fig.8 Micrographs for copper surfaces exposed to simulated acid rain of pH=5 during of various period

(a) 25 h, (b) 50 h, (c) 75 h

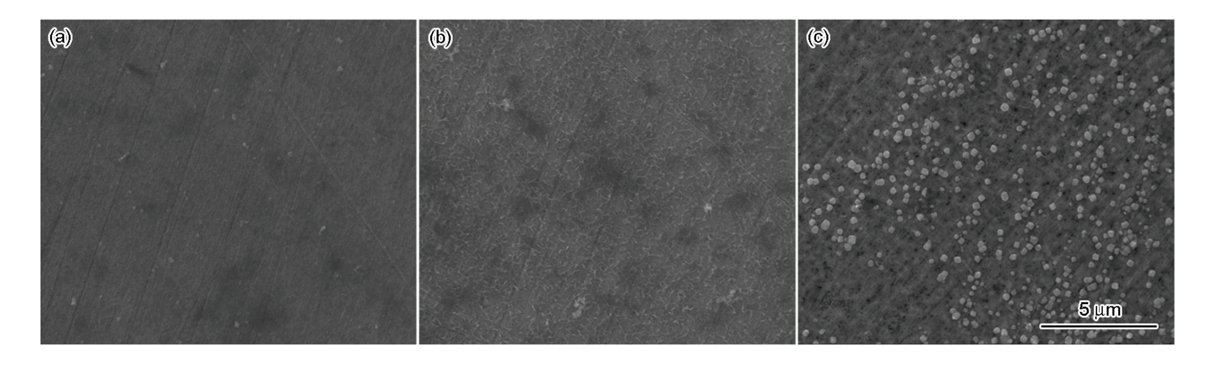


图9 在 pH=6 的模拟酸雨溶液中浸泡不同时间纯铜表面的微观形貌

Fig.9 Micrographs for copper surfaces exposed to simulated acid rain of pH=6 during of various period

(a) 25 h, (b) 50 h, (c) 75 h

成分和微观形貌均发生了明显的变化, 且阻抗谱特征也有很大差别, 表明纯铜的腐蚀机制不同。

2.4 O_2和H^+的协同作用机理

在酸性溶液中, 随着H^+浓度的不同纯铜的阳极反应有很大的不同。H^+浓度大于0.01mol/l即pH<2时阳极优先形成Cu^{2+}, 随着浓度降低即pH值增大阳极易形成Cu^+[1]。在纯铜表面形成何种腐蚀产物、遵循何种腐蚀机理, 取决于阴极反应的类型[6, 7]。pH=3时纯铜的阻抗谱始终存在扩散阻抗, 并且在浸泡25 h后出现腐蚀产物的响应信号。阻抗谱的解析结果表明, 腐蚀产物疏松多孔。XPS分析结果证实, 产物仅为Cu_2O。这意味着, 溶液中的O_2很容易穿过腐蚀产物到达纯铜表面, O_2扩散通过双电层的过程则是纯铜腐蚀的控制步骤。据此提出纯铜在pH=3时的腐蚀机理:

阳极: $Cu \rightarrow Cu^+ + e$

阴极: $O_{2\,aqua} \rightarrow O_{2\,surface}$, $O_{2\,surface} \rightarrow O_{2\,diffusion}$

$$O_{diffusion} + H_2O + e \rightarrow OH^- \quad (1)$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \quad (2)$$

总反应: $Cu^+ + OH^- \rightarrow CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O$

(1)式为整个反应的控制步骤, 由于H^+的浓度较高通过(2)式的反应消耗了OH^-, 促进(1)反应不断进行, 吸附状态的氧被迅速消耗形成OH^-, 通过总反应最终生成了Cu_2O。

XPS分析表明, pH=5时纯铜表面的腐蚀产物仅由CuO组成, 意味着纯铜的阳极反应提供了Cu^{2+}。但根据文献[1]的结果, 在高pH条件下阳极仅仅生成Cu^+, 那么此时溶解氧的存在就起到了关键作用, 为此提出了纯铜在pH=5的腐蚀机理。在纯铜表面首先形成Cu^+, 同时溶液中的O_2扩散到溶液与纯铜界面, 变成吸附状态的O, 通过以下反应将Cu^+氧化成Cu^{2+}: $Cu^+ + O_{diffusion} \rightarrow Cu^{2+} + O^-_{diffusion}$

按照以下反应历程, 最终在纯铜表面形成了CuO的腐蚀产物。

$$O^-_{diffusion} + H_2O \rightarrow OH^- \quad (3)$$

$$Cu^{2+} + OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O \quad (4)$$

溶液的pH=6时纯铜的腐蚀机理与pH=5时类似, 唯一的区别是纯铜表面形成致密的产物膜, 阻碍了氧的传输, 抑制了反应(4)的进行, 导致Cu^+不能被完全氧化成Cu^{2+}, 最终形成了Cu_2O与CuO的混合产物。

3 结 论

在模拟酸雨溶液中纯铜的腐蚀产物和腐蚀机理随着溶液pH值的变化而不同, pH=3时在纯铜表面仅形成疏松的腐蚀产物Cu_2O, 铜的腐蚀受到溶解氧通过双电层的扩散控制, H^+的存在加速了纯铜的腐蚀; pH=5时溶解氧将Cu^+氧化成Cu^{2+}, 在纯铜表面形成了较为致密的腐蚀产物CuO, 铜的腐蚀受到氧的去极化作用控制; pH=6时纯铜的腐蚀历程与pH=5相似, 只是由于在表面形成了更为致密的腐蚀产物, 阻碍了O_2的传输, 导致溶解氧不能完全将Cu^+氧化成Cu^{2+}, 最终在纯铜表面形成了Cu_2O和CuO的混合产物。

参 考 文 献

1 Wong D K Y, Coller B A W, MacFarlane D R. A kinetic model for the dissolution mechanism of copper in acid sulfate solutions, Electrochimical, Acta, **38**, 2121(1993)

2 Y. Feng, W. K. Teo, K. S. Siow, G. L. Tan, A. K. Hsieh, The corrosion behavior of copper in neutral tap water. Part I: Corrosion mechanism, Corrosion Science, **38**, 369(1996)

3 Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, G. L. Tan, A. K. Hsieh, Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values, Corrosion, **53**, 389(1997)

4 Xu Guo, Wu Yan, Present situation and major ions in acid rain in Guangzhou, Guangdong Chemical Industry, **32**, 190(2010)
(许 国, 吴 艳, 广州市酸雨现状及离子组成特征分析, 广东化工, **37**, 190(2010))

5 Li Xiaoli, Xie Fangyan, Gong Li, Zhang Weihong, Yu Xiaolong, Chen Jian, Effect of argon ion bombardment on copper oxide studied by x- ray photoelectron spectroscopy, Journal of Instrument Analysis, **32**, 535(2013)
(李晓莉, 谢方艳, 龚 力, 张卫红, 于小龙, 陈建, 氩离子刻蚀还原氧化铜的XPS研究, 分析测试学报, **32**, 535(2013))

6 An B G, Zhang X Y, Han E H, Corrosion behavior of pure copper during initial exposure stage in atmosp here of Shenyang city, Acta Metall. Sin., **43**, 77(2007)
(安百刚, 张学元, 韩恩厚, 沈阳大气环境下纯铜的初期腐蚀行为, 金属学报, **43**, 77(2007))

7 Zhang X Y, An B G, Han E H, Corrosion behavior of copper in simulated rain water, Corrosion Science and Protection Technology, **14**, 257(2002)
(张学元, 安百刚, 韩恩厚, 铜在雨水中的腐蚀行为电化学研究, 腐蚀科学与防护技术, **14**, 257(2002))